

METHOD OF STABILIZING FLUOROCOPOLYMER

Patent number: WO0119582

Publication date: 2001-03-22

Inventor: IMANISHI HIROYUKI (JP); NODA TOMOHISA (JP); KOMATSU SATOSHI (JP); HIRAGA YOSHIYUKI (JP)

Applicant: IMANISHI HIROYUKI (JP); NODA TOMOHISA (JP); DAIKIN IND LTD (JP); KOMATSU SATOSHI (JP); HIRAGA YOSHIYUKI (JP)

Classification:

- **international:** B29B13/02; C08J3/00; C08F214/18

- **european:** B29B13/02C; C08F8/00

Application number: WO2000JP06080 20000907

Priority number(s): JP19990257110 19990910

Cited documents:

 US3969435

 JP51116860

 US4626587

 EP0928673

Abstract of WO0119582

A method of economically improving the stability of a melt-processable fluorocopolymer, more particularly a method in which unstable units contained in the main chain of a fluorocopolymer are effectively removed to easily and economically stabilize the fluorocopolymer. A melt-processable fluorocopolymer is thermally melted at a temperature of 360 to 410 DEG C substantially in the absence of a shear force.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

WO0119582

Publication Title:

METHOD OF STABILIZING FLUOROCOPOLYMER

Abstract:

A method of economically improving the stability of a melt-processable fluorocopolymer, more particularly a method in which unstable units contained in the main chain of a fluorocopolymer are effectively removed to easily and economically stabilize the fluorocopolymer. A melt-processable fluorocopolymer is thermally melted at a temperature of 360 to 410 DEG C substantially in the absence of a shear force.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/19582 A1(51) 国際特許分類⁷: B29B 13/02, C08J 3/00, C08F 214/18

(IMANISHI, Hiroyuki) [JP/JP]. 平賀義之 (HIRAGA, Yoshiyuki) [JP/JP]. 野田知久 (NODA, Tomohisa) [JP/JP]. 小松聰 (KOMATSU, Satoshi) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06080

(22) 国際出願日: 2000年9月7日 (07.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 青山 葵, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): CN, JP, US.

(30) 優先権データ: 特願平11/257110 1999年9月10日 (10.09.1999) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今西博之

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF STABILIZING FLUOROCOPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体の安定化方法

(57) Abstract: A method of economically improving the stability of a melt-processable fluorocopolymer, more particularly a method in which unstable units contained in the main chain of a fluorocopolymer are effectively removed to easily and economically stabilize the fluorocopolymer. A melt-processable fluorocopolymer is thermally melted at a temperature of 360 to 410°C substantially in the absence of a shear force.

(57) 要約:

溶融加工可能な含フッ素共重合体の安定性を経済的に向上できる方法、特に含フッ素共重合体の主鎖に含まれている不安定な結合部を効果的に除去して含フッ素共重合体を簡便かつ経済的に安定化できる方法を提供する。溶融加工可能な含フッ素共重合体を、実質的に剪断力の不存在下に、360～410°Cの温度において加熱溶融する。

WO 01/19582 A1

明細書

含フッ素共重合体の安定化方法

5 発明の分野

本発明は、含フッ素共重合体の安定化方法に関し、特に溶融加工可能な含フッ素共重合体の主鎖に含まれる不安定な結合部を除いて含フッ素共重合体を安定化する方法に関する。

10 関連技術

例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化共重合体を溶融加工して最終製品を製造すると、最終製品中に揮発性物質による気泡または空隙を生じることがある。この揮発性物質は、熱および剪断力に対し不安定なポリマー末端基及びポリマー主鎖に含まれる不安定な結合部に起因して発生する。

特公平5-10204号公報（米国特許第4626587号）は、含フッ素共重合体の主鎖に含まれる不安定結合を取り除いて含フッ素共重合体を安定化する場合に、二軸押出機によって高い剪断力を与え機械的に主鎖を切断する必要があることを記載している。さらにその後、色調の改善と不安定末端基の安定化を目的として、得られたペレットをフッ素化している。しかし、押出機によって強い剪断を与えた含フッ素共重合体は溶融粘度が変化するので、処理温度の調整やアルカリ金属等の添加剤の使用によって溶融粘度を制御する必要があった。また含フッ素共重合体を処理する二軸押出機は高価な材質を用いなければならない上に、末端安定化や主鎖不安定部位の処理にある程度の時間が必要であるので、装置は大型化し、結局全体としての処理コストは大変高いものとなってしまう。

発明の概要

本発明が解決しようとする課題は、溶融加工可能な含フッ素共重合体の安定性を経済的に向上できる方法を提供すること、特に含フッ素共重合体の主鎖に含ま

れている不安定な結合部を効果的に除去して含フッ素共重合体を簡便かつ経済的に安定化できる方法を提供することである。

発明の詳細な説明

5 この課題は、溶融加工可能な含フッ素共重合体を、実質的に剪断力の不存在下に、360～410℃の温度において加熱溶融することを特徴とする含フッ素共重合の安定化方法により解決される。

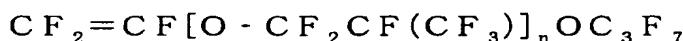
10 本発明の方法により処理される含フッ素共重合体は、通常テトラフルオロエチレン（T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、好ましくはT F E、H F P及びパーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、とりわけ5～25重量%のH F Pおよび0～5重量%のパーフルオロアルキルビニルエーテルを含むT F E-H F P系共重合体である。これら共重合体は、上記モノマーに加えて、共重合可能な他のモノマーを少量含んでいてよい。

15 パーフルオロアルキルビニルエーテルは、好ましくは式：



20 (式中、mは1～6の整数である。)

で表わされるビニルエーテル、または式：



25 (式中、nは1～4の整数である。)

で表わされるビニルエーテルである。

溶融加工可能な含フッ素共重合体は、好ましくは、乳化重合または懸濁重合で製造される。

25 含フッ素共重合体がT F E-H F P共重合体またはT F E-H F P-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのT F E-H F P系共重合体（F E P）である場合には、372℃において0.1～100 kPa・sの溶融粘度を有する。

本発明の方法は、含フッ素共重合体を360～410℃、好ましくは375～400℃の温度条件で、実質的に剪断力の不存在下に、一定時間以上加熱溶融する。

「実質的に剪断力の不存在下」とは、含フッ素共重合体からの揮発物の拡散を促進するために溶融された含フッ素共重合体を攪拌または流動する際に加えられるような小さな小さい剪断力は加えられてよいが、2軸押出機などの高剪断速度、例えば100秒⁻¹またはそれ以上の高剪断速度を与えるような条件ではないことを意味する。

加熱は、電気炉中において皿上に含フッ素共重合体を静置して加熱する方法であっても、平滑な金属表面を加熱源とし、その壁面を含フッ素共重合体が重力に従って流れ落ちる方法であっても良い。溶融した含フッ素共重合体中の分解揮発物の拡散を考えると、含フッ素共重合体の厚みは、20～25mm程度またはそれ以下が好ましい。

加熱は、密閉容器内で減圧条件下で行っても良いし、空気を強制的に仕込むことにより外部からの異物の混入を防止しながらおこなっても良い。本発明の方法では、加熱溶融時に生成する不安定末端基である-COF基を分解して分子末端を安定化するために、加湿した空気、すなわち水分及び酸素を含んだガスを供給しながら加熱するのが好ましい。

本発明の方法において、含フッ素共重合体を加熱溶融する時間は、加熱温度に依存する。一般に、加熱時間は、

$$\log t = 11.47 - 0.0295T$$

(式中、tは処理時間(時間)、Tは処理温度(℃)である。)

を満足する時間またはそれ以上の時間である。そのような加熱時間であれば、含フッ素共重合体の主鎖に含まれ、加熱の際に揮発分を発生する不安定な結合部を効果的に除去し、含フッ素共重合体を安定化することができる。

揮発性分を生じうる含フッ素共重合体の主鎖中の不安定な結合部とは、特公平5-10204号公報(米国特許第4626587号)に記載されているように、TFE以外のモノマー同士の結合部、例えばHFP同士の結合であると考えられている。TFE-HFP共重合体(FEP)において、不安定な主鎖の結合部は

HFP同士の結合である。このことは、FEPを360°C以上に加熱溶融して発生した分解ガスを分析すると、発生ガス中のHFPのTFEに対するモル比がポリマー中のモル比の2~3倍程度であることからも支持される。

含フッ素共重合体の主鎖中の不安定な結合部の量は、特公平5-10204号公報（米国特許第4626587号）に記載されている主鎖揮発物質指数（BVI）を測定することによって評価することができる。主鎖揮発物質指数の測定方法を以下に説明する。

完全にフッ素化処理した重合体の試料10gを耐熱性容器に入れ、これを真空系に接続したガラス容器に入れる。

このガラス容器を150°Cで3時間真空（2.0mmHg以下）条件下に保持する。次いで、このガラス容器を380°Cに保たれた高温ブロック中に入れて熱的平衡を達成する。

60分にわたり圧力変化を10分毎に記録し、以下の式によりBVIを算出する。

$$BVI = (P_{40} - P_{10}) \times V / 10W$$

（式中、 P_{40} および P_{10} は高温ブロックへの挿入からそれぞれ10分後および40分後の圧力（mmHg）、Vはガラス容器の容積（m³）、Wは試料の質量（g）である。）

BVIは、発泡のない最終製品を製造するために、好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下である。

発明の好ましい態様

以下、実施例を示し、本発明をより詳しく説明する。

実施例中、BVIは上記の方法により測定した。

着色に関する指標としては、樹脂の分野では幾つかの指標が知られているが、下記実施例では黄色度インデックス（Yellowness Index : YI。ASTM D 1925-70）を採用し、分光カラーセンサーCF-1440（ミノルタ株式会社製）を用いて測定した。

実施例1

過硫酸アンモニウム (A P S) を使用した乳化重合により調製され、3.2 k Pa·sの溶融粘度 (372°C) および263°Cの融点を有し、11.8重量%のH F Pを含むF E P粉末を、表1に示す各処理温度に設定した電気炉中に静置した白金製の皿上に仕込み、表1に示す時間、加熱溶融した。

得られたF E Pの主鎖揮発物質指数：B V I およびY I を測定した。結果を表1に示す。なお、加熱処理前のF E P粉末について測定したB V I は14.6であった。

表1に記載の結果から、強い剪断を加えなくても、加熱溶融のみによって含フッ素共重合体のB V I を低下できることがわかる。

10 処理後の樹脂は乳白色をしており、Y I も良好な値を示している。

溶融粘度は処理条件によって若干変化した。

15 加熱溶融により共重合体の分子末端に生成した不安定基である-C O F 基は、表1中の各条件で（上から順に）10⁶炭素原子当り0個、14個および6個となっていた。なお、-C O F 基の数は、特開平4-20507号公報に記載された方法により測定した。

表1

加熱時間 (h r)	加熱温度 (°C)	加熱後 B V I	加熱後 Y I	加熱後 溶融粘度 (kPa·s)
1 0	3 6 0	1 1 . 1	- 0 . 3 0	3 . 3
2	3 8 0	1 1 . 4	- 0 . 2 1	2 . 9
1	4 0 0	8 . 8	- 0 . 5 3	2 . 7

実施例2

開始剤としてビス ω -ヒドロパーフルオロヘキサノイルパーオキサイド (D H P) を使用した懸濁重合によって調製された、2.5 k Pa·sの溶融粘度 (372°C) および259°Cの融点を有し、12.0重量%のH F Pを含むF E P粉末を実施例1と同様に加熱処理し、B V I およびY I を測定した。結果を表2に示す。なお、加熱処理前の粉末の状態で測定したB V I は22.6であった。

25 B V I の初期値が実施例1の場合より大きいので加熱処理後のB V I も実施例1の対応する加熱条件の場合に比べて大きな値となっているが、減少幅は実施例

1の場合より大きい。一方、Y Iは、いずれの加熱条件でも実施例1よりも良好な結果となっている。実施例2のいずれの場合も、加熱処理後の共重合体に不安定末端基は見られなかった。

表2

加熱時間 (h r)	加熱温度 (°C)	加熱後 B V I	加熱後 Y I	加熱後 溶融粘度 (kPa·s)
10	360	12.6	-0.68	2.5
2	380	11.9	-1.21	2.5
1	400	10.1	-0.84	2.7

5

比較例

実施例2で用いたのと同じFEPを以下の条件で加熱処理し、B V Iを測定した。

10

本発明の加熱条件を満足していない場合は、B V Iが15以下になっておらず、製品として使用可能な発泡レベルには達していなかった。

420°Cで処理を行ったものは、B V Iは小さくなっているものの溶融粘度が極端に小さくなってしまっており、製品としては使用できない程度まで引張強度や伸び等の機械的強度が低下していた。

表3

加熱時間 (h r)	加熱温度 (°C)	加熱後 B V I	加熱後 Y I	加熱後 溶融粘度 (kPa·s)
20	350	18.3	—	2.5
1	420	10.1	—	1.6

15

請 求 の 範 囲

1. 溶融加工可能な含フッ素共重合体を、実質的に剪断力の不存在下に、360～410°Cの温度において加熱溶融することによって主鎖の不安定な結合部を減少させることを特徴とする含フッ素共重合体の安定化方法。
5
2. 含フッ素重合体の主鎖の不安定な結合部を、主鎖揮発性物質指數 (B V I) を15以下、かつ初期の80%以下に減少させる請求項1に記載の含フッ素共重合体の安定化方法。
3. 該含フッ素共重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも2種のモノマーからなる共重合体である請求項1または2に記載の含フッ素共重合体の安定化方法。
10
4. 該含フッ素共重合体が、5～25重量%のヘキサフルオロプロピレンおよび0～5重量%のパーフルオロアルキルビニルエーテルを含むテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体である請求項3に記載の含フッ素共重合の安定化方法。
15
5. 該含フッ素共重合体が、372°Cにおいて0.1～100 kPa・sの溶融粘度を有する請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素共重合体の安定化方法。
6. 加熱溶融処理を行う時間が、式：
20

$$\log t = 11.47 - 0.0295T$$

(式中、tは処理時間(時間)、Tは処理温度(°C)である。)

を満足する時間またはそれ以上の時間である請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素共重合体の安定化方法。

7. 加熱溶融処理を、水分および酸素を含んだガスの存在下に行う請求項1～25のいずれかに記載の含フッ素共重合体の安定化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29B 13/02, C08J 3/00, C08F 214/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29B 13/00-13/02, C08J 3/00-3/28,
C08F 6/00-6/28, 14/18-14/28, 214/18-214/28,
C08L 27/12-27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 3969435, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 13 July, 1976 (13.07.76), entire description & JP, 51-122155, A, entire description & DE, 2613795, A & FR, 2306223, A	1-7
A	JP, 51-116860, A (Daikin Industries, Ltd.), 14 October, 1976 (14.10.76), entire description (Family: none)	1-7
A	US, 4626587, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 02 December, 1986 (02.12.86), entire description & JP, 60-171110, A, entire description & DE, 3577094, C	1-7
A	EP, 928673, A1 (Daikin Industries Limited), 14 July, 1999 (14.07.99), entire description & JP, 10-80917, A, entire description	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2000 (29.11.00)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mion, Telephone: www.sughrue.com

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' B29B 13/02, C08J 3/00, C08F 214/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' B29B 13/00-13/02, C08J 3/00-3/28,
C08F 6/00-6/28, 14/18-14/28, 214/18-214/28,
C08L 27/12-27/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	U.S., 3969435, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 13. 7月. 1976 (13. 07. 76), 文献全体 & J P, 51-122155, A, 文献全体 & D E, 2613795, A & F R, 2306223, A	1-7
A	J P, 51-116860, A (ダイキン工業株式会社), 14. 10月. 1976 (14. 10. 76), 文献全体 (ファミリーなし)	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 29. 11. 00	国際調査報告の発送日 12.12.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中田 とし子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3430 4 F 8017

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	U S, 4 6 2 6 5 8 7, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 2. 12月. 1986 (02. 12. 86), 文献全体 & J P, 6 0 - 1 7 1 1 1 0, A, 文献全体 & D E, 3 5 7 7 0 9 4, C	1 - 7
A	E P, 9 2 8 6 7 3, A1 (Daikin Industries Limited), 1 4. 7月. 1999 (14. 07. 99), 文献全体 & J P, 1 0 - 8 0 9 1 7, A, 文献全体	1 - 7